

CON OOS

A 国 特 許 庁 PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT

08.06.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

1998年 5月20日

出 顯 番 号 Application Number:

平成10年特許願第138347号

出 願 人 Applicant (s):

大阪瓦斯株式会社

REC'D 27 JUL 1999
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月24日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office 保佐山建門

【書類名】 特許願

【整理番号】 1048JP

【提出日】 平成10年 5月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 6/16

H01M 6/22

【発明の名称】 蓄電システム用有機電解質電池

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株

式会社内

【氏名】 菊田 治夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2 株式会社関西

新技術研究所内

【氏名】 矢田 静邦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2 株式会社関西

新技術研究所内

【氏名】 木下 肇

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-203-0941



【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】

100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【弁理士】

【氏名又は名称】 大月 伸介

【選任した代理人】

【識別番号】

100109427

【弁理士】

鈴木 活人 【氏名又は名称】

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

001616

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9707382

【プルーフの要否】

要



【発明の名称】蓄電システム用有機電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた有機電解質電池において、エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/1以上であり、厚さ12mm未満の扁平形状であることを特徴とする蓄電システム用有機電解質電池。

【請求項2】前記扁平形状の表裏面が矩形であることを特徴とする請求項1 に記載の有機電解質電池。

【請求項3】正極がマンガン酸化物を含み、負極がリチウムをドープ及び脱ドープ可能な物質を含んでいることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電解質電池。

【請求項4】電池容器の板厚が0.2mm以上、1mm以下であることを特徴とする 請求項1,2又は3に記載の有機電解質電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は蓄電システム用有機電解質電池に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、地球環境問題、省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、深夜電力貯蔵や太陽光発電を目的とした家庭用分散型蓄電システム或いは電気自動車のための蓄電システム等が注目を集めている。更に特開平6-86463号公報には、エネルギー需要者にエネルギーを最適条件で供給できるシステムとして、発電所から供給される電気、ガスコージェネレーション、燃料電池、蓄電池等を組み合わせたトータルシステムが提案されている。これら蓄電システムに用いる二次電池は、エネルギー容量が10Wh以下の携帯機器用小型二次電池と異なり、容量が大きい大型のものが必要となる。また、これらのシステムでは、複数の二次電池と直列に積層し、電圧が例えば50~400Vの組電池として用いるのが常であり、ほ

とんどの場合、鉛電池を用いていた。

[0003]

一方、携帯機器用小型二次電池の分野では小型・高容量のニーズに応えるべく、新型電池としてニッケル水素電池、リチウム二次電池の開発が進展し、180Wh/1以上の体積エネルギー密度を有する電池が市販されている。特にリチウムイオン電池は350Wh/1を超える体積エネルギー密度の可能性を有すること、安全性、サイクル特性等の信頼性が金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池に比べ優れることから、その市場を飛躍的に延ばしている。

[0004]

これを受け、蓄電システム用大型電池の分野においても、高エネルギー密度電池の候補として、リチウムイオン電池をターゲットとし、リチウム電池電力貯蔵技術研究組合 (LIBES)等で勢力的に開発が進められている。

[0005]

これら大型リチウムイオン電池はエネルギー容量が100Whから400Wh程度である。また、体積エネルギー密度は200~300Wh/lと携帯機器用小型二次電池並のレベルに達している。その形状は直径50~70mm、長さ250mm~450mmの円筒型、厚さ35mm~50mmの角形或いは長円角形等の扁平角柱形が代表的なものである。

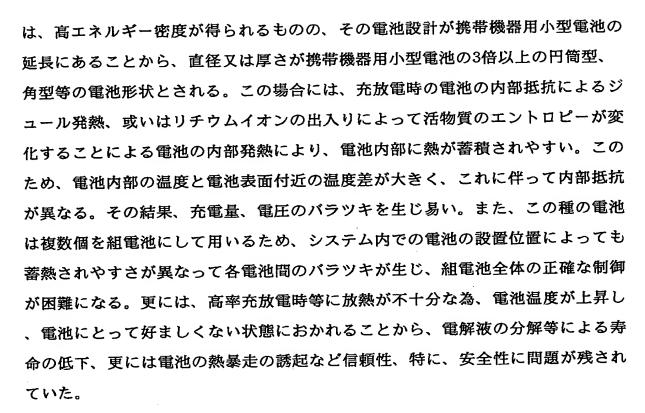
[0006]

薄型のリチウム二次電池については、薄型の外装に、例えば、金属とプラスチックをラミネートした厚さ1mm以下のフィルムを収納したフィルム電池(特開平5-159757号公報、特開平7-57788号公報等)、厚さ2mm~15mm程度の小型角型電池(特開平8-195204号公報、特開平8-138727号公報、特開平9-213286号公報等)が知られている。いずれも、その目的が携帯機器の小型・薄型化に対応するものであり、例えば携帯用パソコン底面に収納できる厚さ数mmでJIS A4サイズ程度の面積を有する薄型電池も開示されているが(特開平5-283105号公報)、エネルギー容量は10Wh以下であり、蓄電システム用二次電池としては容量が小さ過ぎる。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

蓄電システム用の大型リチウム二次電池 (エネルギー容量30Wh以上) において



[0008]

この問題を解決するため、電気自動車用の蓄電システムでは、冷却ファンを用いた空冷、ペルチェ素子を用いた冷却法(特開平8-148189号公報)、電池内部に潜熱蓄熱材を充填する方法(特開平9-219213号公報)が開示されているが、いずれも外部からの冷却であり、本質的な解決法であるとは言えない。

[0009]

本発明の目的は、30Wh以上の大容量且つ180Wh/l以上の体積エネルギー密度を 有し、放熱特性の優れた安全性の高い蓄電システム用有機電解質電池を提供する ことにある。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するため、正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた有機電解質電池において、エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上であり、厚さ12mm未満の扁平形状であることを特徴とする蓄電システム用有機電解質電池を提供するものである。

[0011]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態につき、添付図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の実施形態の一例である扁平な矩形(ノート型)の蓄電システム用有機電解質電池を示す。この電池は、上蓋1及び底部容器2からなる電池ケースを備えており、該電池ケースの中には正極、負極がセパレータを介して対向した電極積層体が入っている。又、正極集電体、負極集電体は各々正極端子3及び負極端子4に電気的に接続されている。端子3、4は電池ケースと絶縁された状態で取り付けられている。上蓋1及び底部容器2は図1中の拡大図に示したA点で全周を溶接されている。上蓋1には、電池内部の内圧が上昇したとき解放する安全弁5が設けられている。図1の電池は、例えば縦横300mm×210mm、厚さ6mmであり正極にLiMn₂0₄、負極に炭素材料を用いるリチウム二次電池の場合、80~100Wh程度のエネルギー容量を有し、蓄電システムに用いることができる。

[0012]

本発明における有機電解質電池は家庭用蓄電システム(夜間電力貯蔵、コージェネレション、太陽光発電等)、電気自動車等の蓄電システムに用いられるものであり、大容量、且つ高エネルギー密度を有するものであり、エネルギー容量が30Wh以上、好ましくは50Wh以上であり、且つエネルギー密度180Wh/l以上、好ましくは200Wh/lである。エネルギー容量が30Wh未満の場合、或いは、体積エネルギー密度が180Wh/l未満の場合は、蓄電システムに用いるには容量が小さく、充分なシステム容量を得るために電池の直並列数を増やす必要があること、また、コンパクトな設計が困難となることから好ましくない。

[0013]

本発明の有機電解質電池の厚さは12mm未満、好ましくは10mm未満、更に好ましくは8mm未満である。厚さの下限については特に限定しないが、電極の充填率、電池サイズ(薄くなれば同容量を得るためには面積が大きくなる)を考慮した場合、2mm以上が実用的である。電池の厚さが12mm以上となると、電池内部の発熱を充分に外部に放熱することが難しくなること、或いは電池内部と電池表面付近での温度差が大きくなり、内部抵抗が異なる結果、電池内での充電量、電圧のバ



ラツキが大きくなり好ましくない。

[0014]

具体的な厚さは電池容量、エネルギー密度に応じて適宜決定されるが、期待する放然する特性が得られる最大厚さで設計するのが、好ましい。

[0015]

本発明の有機電解質電池は、例えば、扁平形状の表裏面が角形、円形、長円形等型等、種々の形状とすることができ、角形の場合は、一般に矩形であるが、三角形、六角形等の多角形とすることもできる。さらに、肉厚の薄い円筒等の筒形にすることもできる。筒形の場合は、筒の肉厚がここでいう厚さとなる。製造の容易性の観点から、電池の扁平形状の表裏面が矩形であり、図1に示すようなノート型の形状が好ましい。

[0016]

本発明の有機電解質電池の電池ケースの製造方法について、ノート型形状の電池ケースを例にとって説明する。一般に角形の電池は、民生用小型電池では、50mm角、厚さ6mm程度のものであり、図2に示すように、厚板の深絞りで製造される底容器21(負極端子を兼ねる)と、安全弁、正極端子を設置した上蓋22をレーザー溶接することにより製造されている。

[0017]

しかしながら、本発明の一例であるノート型電池の場合、小型二次電池と同様の方法で製造することは難しく、電池底容器は図3に示す形の薄板を線L1で内側に線L2で外側に曲げ、その後Aで示される角部を溶接して製造し、また、端子、安全弁が設置された上蓋を図1の様に溶接することにより得られる。また、薄板を図4の様に折曲げ、A部を溶接した構造体13に横蓋11、12を溶接することでも製造できる。

[0018]

上記薄板等の電池ケースに用いる材質は、電池の用途、形状により適宜選択され、特に限定されるものではなく、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム等が一般的であり、実用的である。また、電池ケースの厚さも電池の用途、形状或いは電池ケースの材質により適宜決定され、特に限定されるものではない。好ましくは、

その電池表面積の80%以上の部分の厚さ(電池ケース構成する一番面積が広い部分の厚さ)が0.2mm以上である。上記厚さが0.2mm未満では、電池の製造に必要な強度が得られないことから望ましくなく、この観点から、より好ましくは0.3mm以上である。また、同部分の厚さは、1mm以下であることが望ましい。この厚さが1mmを超えると、電池の内容積が減少し充分な容量が得られないこと、或いは、重量が重くなることから望ましくなく、この観点からより好ましくは1.5mmである。

[0019]

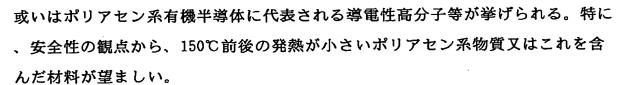
本発明の有機電解質電池は、30Wh以上の大容量且つ180Wh/1の高エネルギー密度を有するにもかかわらず、電池の厚さを12mm未満に設計することにより、例えば、高率充放電時等においても、電池温度の上昇が小さく、放熱特性に優れた有機電解質電池である。このことから内部発熱による電池の蓄熱が低減され、結果として電池の熱暴走も抑止することが可能となり信頼性、安全性に優れている。

[0020]

本発明の有機電解質電池の正極活物質としては、リチウム系の正極材料であれば、特に限定されず、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物、リチウム複合マンガン酸化物、或いはこれらの混合物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系等を用いることができ、高電圧、高容量の電池が得られることから、好ましい。また、安全性を重視する場合、熱分解温度が高いマンガン酸化物が好ましい。このマンガン酸化物としては \lim_{2} 04 代表されるリチウム複合マンガン酸化物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系、さらにはリチウム、酸素等を量論比よりも過剰にした \lim_{2} 04 が挙げられる。

[0021]

本発明の有機電解質電池の負極活物質としては、リチウム系の負極材料であれば、特に限定されず、リチウムをドープ及び脱ドープ可能な材料であることが、 安全性、サイクル寿命などの信頼性が向上し好ましい。リチウムをドープ及び脱ドープ可能な材料としては、公知のリチウムイオン電池の負極材として使用されている黒鉛系物質、炭素系物質、錫酸化物系、ケイ素酸化物系等の金属酸化物、



[0022]

本発明の有機電解質電池の電解質としては、公知のリチウム塩を含む非水系電解質を使用することができ、正極材料、負極材料、充電電圧等の使用条件により適宜決定され、より具体的にはLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄等のリチウム塩を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、アーブチルラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら2種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。又ゲル状、或いは固体の電解質も用いることができる。

[0023]

電解液の濃度は特に限定されるものではないが一般的に0.5mol/lから2mol/lが 実用的である。また、該電解液は当然のことながら水分が100ppm以下のものを用 いることが好ましい。

[0024]

【実施例】

以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

[0025]

(1) スピネル型LiMn $_2$ 0 $_4$ (セイミケミカル製、品番M063) 100重量部、アセチレンブラック10重量部、ポリビニリデンフルオライド (PVdF) 5 重量部をN-メチルピロリドン (NMP)100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ20 μ mのアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い正極を得た。図5は電極の説明図である。本実施例において電極 (101) 塗布面積 (W1×W2) は268×178mm 2 であり、20 μ mのアルミ箔 (102) の両面に120 μ mの厚さで塗布されている。その結果、電極厚さtは260 μ mとなっている。また、集電体のW2側の片側部分1cmは電極が塗布されておらず、タブ103 (厚さ0.1mm、幅6mmのアルミ)が溶接されている。

[0026]

(2) ミソカーボンマイクロビーズ (MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28) 100重量部、PVdF10重量部をNMP90重量部と混合し負極合材スラリーを得た。該スラリーを厚さ14μmの銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い負極を得た。形状は前述の正極と同様であるので、図5を用いて説明する。本実施例において電極 (101) 塗布面積 (W1×W2) は270×180mm²であり、14μmの銅箔 (102) の両面に80μmの厚さで塗布されている。その結果、電極厚さtは174μmとなっている。また、集電体はW2側の片側部分1cmは電極が塗布されておらず、タブ103 (厚さ0.1mm、巾6mmのニッケル)が溶接されている。

[0027]

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ94μmの 片面電極を作成した。片面電極は(3)項の電極積層体において外側に配置され る(図6中101c)。

[0028]

(3)上記(1)項で得られた正極10枚、負極11枚(内片面2枚)を図6に示すようにセパレータ104(東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン)を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。

[0029]

(4)電池底容器(図1中2)は図3に示す形の厚さ0.5mmのSUS304製薄板を線L1で内側に線L2で外側に曲げ、その後角部Aをアーク溶接して作成した。また、電池ケース上蓋(図1中1)も厚さ0.5mmのSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、SUS304製端子3、4(6mmø)及び安全弁用穴(8mmø)を取り付けてあり、端子3、4はポリプロピレン製パッキンで上蓋1と絶縁されている。

[0030]

(5)上記(3)項で作成した電極積層体の各正極端子103aを端子3に、各負極端子103bを端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を電池底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に1mol/1の濃度にLiPF6を溶解した溶液を注液した、



[0031]

(6) 作成した電池のサイズは300×210mm²で厚さ6mmである。電池は3Ahの電 流で4.3Vまで充電し、その後4.3Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を18時 間行った。続いて、30Aの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は26Ahであり、 エネルギー容量は91Whであり、体積エネルギー密度は240Wh/1であった。

[0032]

(7) この電池を20℃の恒温室中、上記(6)項に記載の方法で充電し、放電し たところ、放電終了時電池温度の上昇はほとんど観測されなかった。

[0033]

【比較例】

(1) 電極サイズ、電極積層枚数、電池サイズを以下に示すように変更する以外 は実施例と同様にして電池を作成して組み立てた。表1中電極サイズは負極のサ イズであり、正極サイズは負極サイズより各辺2mm小さく、また、積層枚数は正 極の数を表わし負極の数は実施例1で説明したように正極の枚数より1枚多く、内 2枚は片面塗布電極である。

[0034]

実施例(6)項と同様の方法でエネルギー容量を測定した。また、実施例(7) 項と同様の方法で放電し、電池表面温度を測定したところ、放電途中で、温度 が大きく上昇したので、安全の為放電を停止した。

電極サイズ(W1×W2) 110×170(mm)

積層枚数

26 (枚)

電池サイズ 140×200×14(mm)

エネルギー量

85 (Wh)

エネルギー密度

217 (Wh/1)

電池のエネルギー容量が約90Whの実施例電池においても電池厚さが12mm未満の 場合は電池表面温度の上昇がほとんどないのに対して、14mmの比較例電池の場合 、大きな表面温度の上昇を示した。このことから、本発明に係る有機電解質電池 は、急速に放電をしても電池の温度上昇が小さく、安全性が高いことが明らかで ある。

[0035]

【発明の効果】

以上から明らかな通り、本発明によれば、30Wh以上の大容量且つ180Wh/l以上 の体積エネルギー密度を有し、放熱特性の優れた安全性の高い蓄電システム用有 機電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の有機電解質電池の一例の説明図である。

【図2】

従来の小型角型電池の製造の説明図である。

【図3】

本発明の有機電解質電池における底容器の製造の一例の説明図である。

【図4】

本発明の有機電解質電池の製造の図3とは異なる例の説明図である。

【図5】

本発明の有機電解質電池の実施例に用いた電極の説明図である。

【図6】

本発明の有機電解質電池の実施例に用いた電極積層体の説明図である。

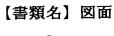
【符号の説明】

- 1 電池ケース上蓋
- 2 電池底容器
- 3 端子(正極)
- 4 端子(負極)
- 5 安全弁
- 11 電池ケース横蓋
- 12 電池ケース横蓋
- 13 電池ケース
- 21 電池底容器

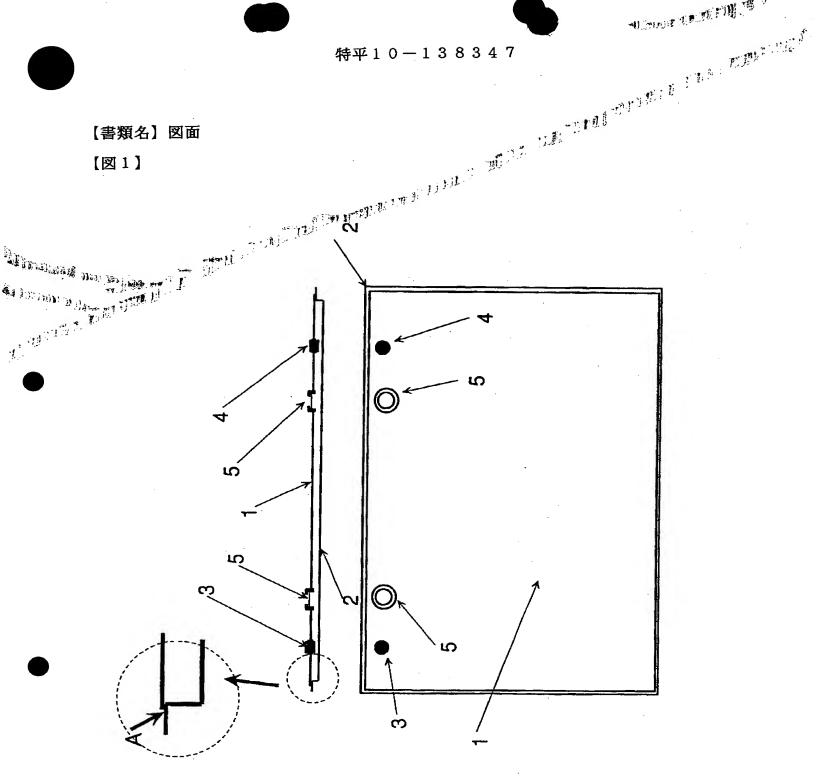


- 22 電池ケース蓋
- 101 電極塗布部分
- 101a 正極 (両面)
- 101b 負極(両面)
- 101c 負極(片面)
- 102 集電体
- 103 タブ
- 103a 正極タブ
- 103b 負極タブ
- 104 セパレータ
- A 溶接箇所
- L1 折曲げ加工線
- L2 折曲げ加工線

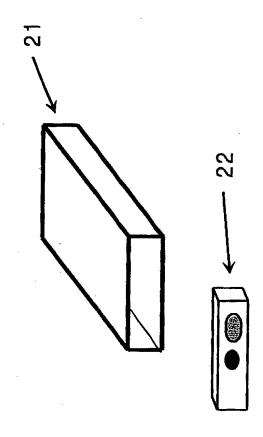


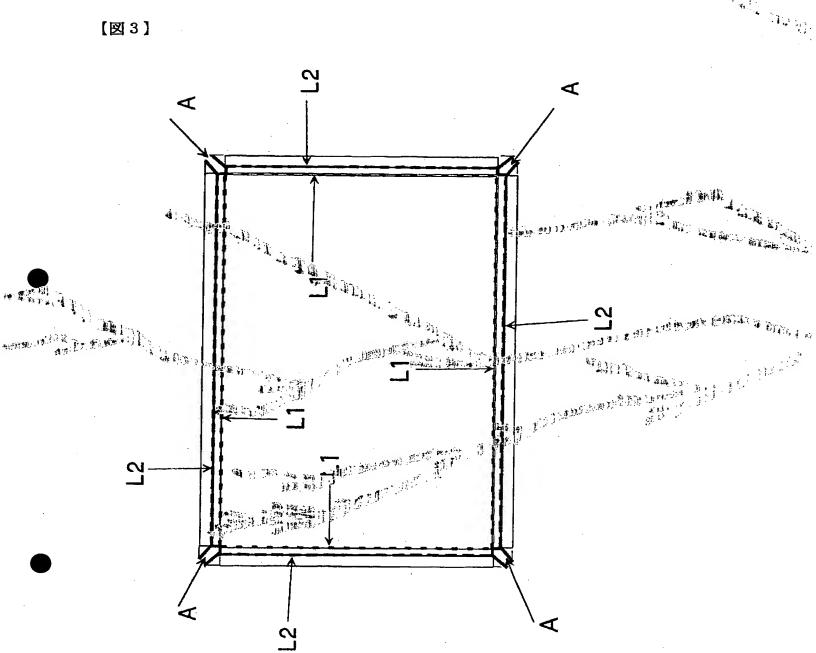


【図1】

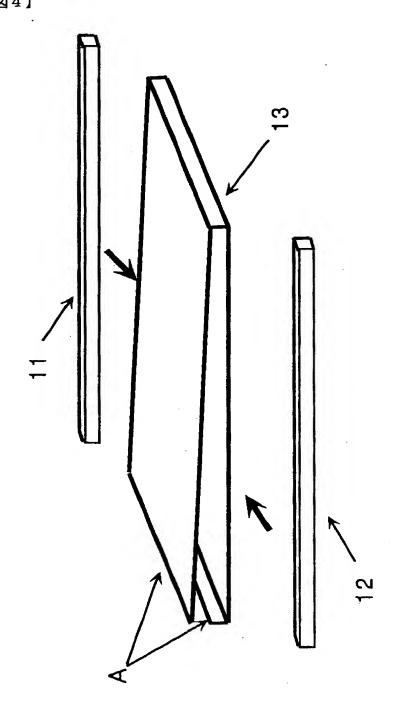




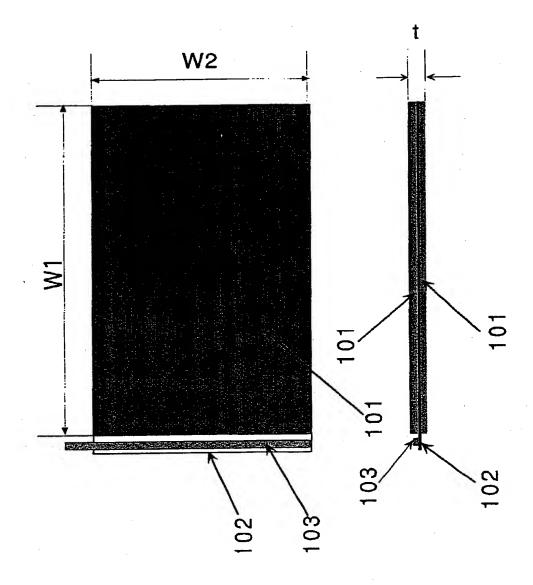






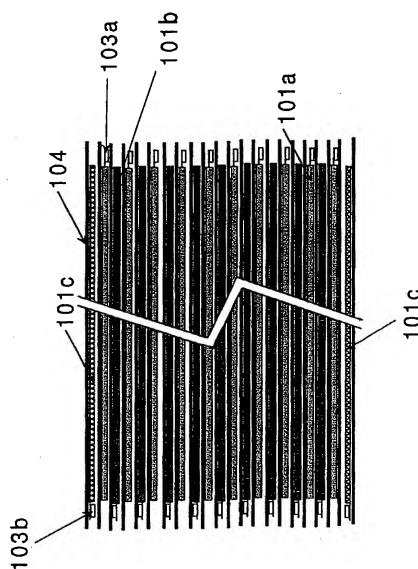


【図5】









【書類名】 要約書

【要約】

【課題】30Wh以上の大容量且つ180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有し、放 熱特性の優れた安全性の高い蓄電システム用有機電解質電池を提供する。

【解決手段】正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた有機電解質電池において、エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/I以上であり、厚さ12mm未満の扁平形状であることを特徴とする蓄電システム用有機電解質電池。

【選択図】図1

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100065215

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 三枝 英二

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜丁

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜丁

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 大月 伸介

【選任した代理人】

【識別番号】 100109427

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T

NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 活人

出願人履歴情報

識別番号

[000000284]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

氏 名 大阪瓦斯株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)